

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. September 2003 (18.09.2003)

PCT

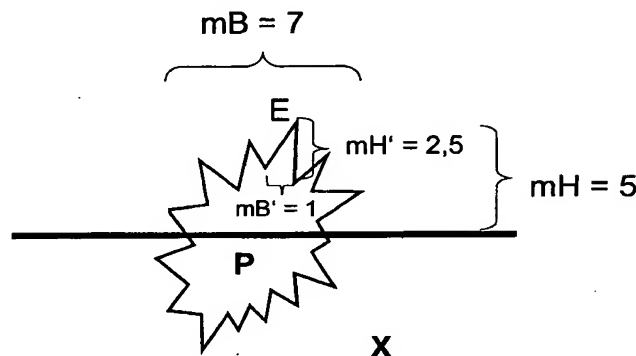
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/076090 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: B08B 17/06, B29C 70/64
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01028
- (22) Internationales Anmeldedatum:
3. Februar 2003 (03.02.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 10 666.5 12. März 2002 (12.03.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). LANG, Arne [DE/DE]; Holsteiner Strasse 3, 45770 Marl (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, Patente u. Marken, Bau 1042/PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SHAPING METHOD FOR PRODUCING SHAPED BODIES WITH AT LEAST ONE SURFACE THAT HAS SELF-CLEANING PROPERTIES, AND SHAPED BODIES PRODUCED ACCORDING TO THIS METHOD

(54) Bezeichnung: FORMGEBUNGSVERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FORMKÖRPERN MIT ZUMINDEST EINER OBERFLÄCHE, DIE SELBSTREINIGENDE EIGENSCHAFTEN AUFWEIST SOWIE MIT DIESEM VERFAHREN HERGESTELLTE FORMKÖRPER



(57) Abstract: The invention relates to shaping methods for producing shaped bodies with at least one surface (X), which has self-cleaning properties and elevations formed by microparticles (P), by thermally shaping materials containing organic compounds by means of a shaping tool, and additionally relates to shaped bodies produced in this manner. According to the inventive method, surfaces having self-cleaning properties are produced by applying microparticles to the inner surfaces of the shaping tool before the thermal shaping, whereupon the shaping is carried out during which the microparticles are pressed into and anchored in the surface of the shaped body that is not yet solidified. The inventive method can be used in thermal shaping methods selected among blow molding, extrusion blow molding, extrusion stretch blow molding, injection blow molding, injection stretch blow molding, thermoforming, stretch forming using negative pressure, stretch forming using positive pressure, and rotational thermoforming. This method is suited for producing three-dimensional objects such as bottles, housing parts, barrels and many other objects.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Formgebungsverfahren zur Herstellung von Formkörpern, mit zumindest einer Oberfläche (X), die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel (P) gebildete Erhebungen aufweist, durch thermische Formgebung organische Verbindungen aufweisender Materialien mittels eines Formwerkzeuges sowie so hergestellte Formkörper. Bei dem erfindungsgemässen Verfahren werden Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften dadurch erzeugt, dass vor der thermischen Formgebung Mikropartikel auf die inneren Oberflächen des Formwerkzeuges aufgebracht werden und anschliessend die Formgebung durchgeführt wird, bei welcher die Mikropartikel in die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers eingedrückt und verankert werden. Das erfindungsgemässe Verfahren kann bei thermischen Formgebungsverfahren ausgewählt aus Blasformen, Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasen, Spritzblasen, Spritzstreckblasen, Tiefziehen, Streckformen mit Unterdruck, Streckformen mit Überdruck und Rotationstiefziehen eingesetzt werden. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen, wie z. B. Flaschen, Gehäuseteilen, Fässer und vieles andere mehr.

Formgebungsverfahren zur Herstellung von Formkörpern mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften aufweist sowie mit diesem Verfahren hergestellte Formkörper

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Formgebungsverfahren zur Herstellung von Formkörpern, mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen aufweist, durch thermische Formgebung organische Verbindungen aufweisender Materialien mittels eines Formwerkzeuges sowie so hergestellte Formkörper.
- 10 Aus der Oberflächentechnik sind verschiedene Verfahren zur Behandlung von Oberflächen bekannt, die diese Oberflächen schmutz- und wasserabweisend ausrüsten. So ist z. B. bekannt, dass zum Erzielen einer guten Selbstreinigung einer Oberfläche die Oberfläche neben einer hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen muss. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen
- 15 bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnimmt und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123; US 3354022, C. Neinhuis, W. Barthlott, Annals of Botany 79, (1997), 667).

Das Wassertropfen auf hydrophoben Oberflächen besonders dann, wenn sie strukturiert sind, schon bei geringsten Neigungen abrollen, allerdings ohne Selbstreinigung zu erkennen, wurde

20 bereits 1982 von A. A. Abramson in Chimia i Shisn russ.11, 38, beschrieben.

Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von größer 1 und eine

25 Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben, wachsartigen Material gebildete Oberfläche einer Pflanze weist Erhebungen auf, die bis zu einigen μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur

30 mit den Spitzen der Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in Langmuir 2000, 16, 5754, von Masashi Miwa et al, der beschreibt, dass Kontaktwinkel und Abrollwinkel mit

zunehmender Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf eine spingecoatete Lackschicht und anschließend kalziniert, zunehmen.

Die Schweizer Patentschrift CH-PS 268258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch
5 Aufbringen von Pulvern, wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosilizium-Verbindungen auf der Oberfläche fixiert.

Der Einsatz von hydrophoben Materialien, wie perfluorierten Polymeren, zur Herstellung von
10 hydrophoben Oberflächen ist bekannt. DE 197 15 906 A1 beschreibt, dass perfluorierte Polymere, wie Polytetrafluorethylen oder Copolymere aus Polytetrafluorethylen mit Perfluoroalkylvinylethern, hydrophobe Oberflächen erzeugen, die strukturiert sind und ein geringes Anhaftvermögen gegenüber Schnee und Eis aufweisen. In JP 11171592 wird ein wasserabweisendes Produkt und dessen Herstellung beschrieben, wobei die
15 schmutzabweisende Oberfläche dadurch hergestellt wird, dass ein Film auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen wird, der feine Partikel aus Metalloxid und das Hydrolysat eines Metallalkoxids bzw. eines Metallchelates aufweist. Zur Verfestigung dieses Films muss das Substrat, auf welches der Film aufgebracht wurde, bei Temperaturen von oberhalb 400 °C gesintert werden. Dieses Verfahren ist deshalb nur für Substrate einsetzbar, welche auf
20 Temperaturen von oberhalb 400 °C aufgeheizt werden können.

Die bisher üblichen Verfahren zur Herstellung von selbstreinigenden Oberflächen sind aufwendig und vielfach nur begrenzt einsetzbar. So sind Prägetechniken unflexibel, was das Aufbringen von Strukturen auf verschieden geformte, dreidimensionale Körper betrifft. Zur
25 Erzeugung planer, großflächiger Beschichtungsfolien fehlt heute noch eine geeignete Technologie. Verfahren, bei denen strukturbildende Partikel mittels eines Trägers - wie beispielsweise eines Klebers - auf Oberflächen aufgebracht werden, haben den Nachteil, dass Oberflächen aus den verschiedensten Materialkombinationen erhalten werden, die z. B. bei Wärmebelastung unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, was zu einer
30 Beschädigung der Oberfläche führen kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von

selbstreinigenden Oberflächen auf dreidimensionalen Formkörpern bereitzustellen. Dabei sollte eine möglichst einfache Technik angewandt und eine Dauerhaftigkeit der selbstreinigenden Oberflächen erzielt werden.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch Aufbringen von hydrophoben, nanostrukturierten Partikeln auf die inneren Werkzeugoberflächen von Formen bzw. Formwerkzeugen zur thermischen Formgebung und anschließendes Formen eines Formkörpers unter Verwendung dieser Form bzw. dieses Formwerkzeuges, die Partikel fest an der Oberfläche des Formkörpers verankert werden können.

10

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Formgebungsverfahren zur Herstellung von Formkörpern, mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen aufweist, durch thermische Formgebung organische Verbindungen aufweisender Materialien mittels eines Formwerkzeuges, welches dadurch
15 gekennzeichnet ist, dass vor der thermischen Formgebung Mikropartikel auf die inneren Oberflächen des Formwerkzeuges aufgebracht werden und anschließend die Formgebung durchgeführt wird, bei welcher die Mikropartikel in die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers eingedrückt und verankert werden.

- 20 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formkörper mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren.

- Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es sich bereits vorhandener
25 Gerätschaften für die Herstellung von Formkörpern mittels thermischer Formgebung bedienen kann. Üblicherweise werden solche Formkörper dadurch hergestellt, dass das zu verarbeitende Material erweicht oder aufgeschmolzen wird und mit diesem Material eine Form bzw. ein Formwerkzeug abgeformt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren bedient sich dieses Verfahrens, in dem auf die Form bzw. das Formwerkzeug vor der eigentlichen Formgebung
30 Mikropartikel aufgetragen werden, die beim Formgeben auf den Formkörper übertragen werden, in dem die Partikel in die erweichte bzw. geschmolzene Oberfläche des Formkörpers eingedrückt werden. Aus diese einfache Weise sind Formkörper mit selbstreinigenden

Oberflächen zugänglich, die Partikel mit einer zerklüfteten Struktur aufweisen, ohne dass eine zusätzliche Prägeschicht oder Fremdmaterialträgerschicht auf die Formkörper aufgebracht werden muss.

- 5 Die erfindungsgemäßen Formkörper haben den Vorteil, dass strukturbildende Partikel nicht von einem Trägermaterial fixiert werden und damit eine unnötig hohe Zahl der Materialkombinationen und damit verbundene negative Eigenschaften vermieden wird.

10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind selbstreinigende Formkörper zugänglich, bei denen die Selbstreinigung weder durch einen zusätzlichen Materialauftrag für die Partikelfixierung, noch durch einen zusätzlichen chemischen Prozess erreicht wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass kratzempfindliche Oberflächen nicht durch nachträgliches mechanisches Aufbringen einer Trägerschicht und/oder
15 von Partikeln geschädigt werden.

Ganz besonders vorteilhaft erweist sich der Umstand, dass beliebige durch thermische Formgebungsverfahren herstellbare Oberflächen selbstreinigend ausgerüstet werden können. Ein weiterer Vorteil ist die Entformbarkeit von feinstrukturierten Formkörpern. Werkzeuge, die
20 strukturiert sind, können dies nicht immer sicherstellen.

Die Erfindung wird nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne auf diese Ausführungsformen beschränkt zu sein.

- 25 Das erfindungsgemäße Formgebungsverfahren zur Herstellung von Formkörpern, mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen aufweist, durch thermische Formgebung organische Verbindungen aufweisender Materialien mittels eines Formwerkzeuges, zeichnet sich dadurch aus, dass vor der thermischen Formgebung Mikropartikel auf die inneren Oberflächen des Formwerkzeuges
30 aufgebracht werden und anschließend die Formgebung durchgeführt wird, bei welcher die Mikropartikel zumindest teilweise in die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers eingedrückt und verankert werden. Das Formwerkzeug ist vorzugsweise eine Form, die für die

Herstellung von herkömmlichen Formkörpern üblicherweise verwendet wird. Solche üblichen Formen können z. B. aus zwei Teilen bestehen, dem Gesenk und dem Kern. Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Mikropartikel auf das Gesenk (Matrize) und/oder auf den Kern (Patrize) aufgebracht werden. Beim Formgeben werden die Mikropartikel in die Formgebungsmasse zumindest teilweise eingedrückt und beim Erstarren der Formgebungsmasse von dieser festgehalten und damit verankert, wobei eine besonders stabile Verankerung erhalten wird, wenn Mikropartikel, die eine Feinstruktur auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden, da die Feinstruktur von der Formgebungsmasse teilweise ausgefüllt wird und nach dem Erstarren der Masse viele Verankerungspunkte vorhanden sind.

Die durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte Oberfläche mit selbstreinigenden Eigenschaften und Mikropartikeln an der Oberfläche, die Erhebungen bilden, kann so ausgebildet sein, dass die Oberfläche ausschließlich Mikropartikel, fast ausschließlich Mikropartikel oder aber auch Mikropartikel in einem Abstand von 0 bis 10, insbesondere 0 bis 3 Partikeldurchmessern zueinander aufweist.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können die verschiedensten bekannten thermischen Formgebungsverfahren eingesetzt werden, bei denen die Formmasse durch Zuführen von thermischer Energie erweicht oder geschmolzen wird und anschließend mit dieser Masse eine Form bzw. ein Formwerkzeug abgeformt wird. Bevorzugt ist die thermische Formgebung ausgewählt aus dem Blasformen, Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasen, Spritzblasen, Spritzstreckblasen, Tiefziehen, Streckformen mit Unterdruck, Streckformen mit Überdruck und Rotationstiefziehen. Die eigentliche Durchführung dieser Verfahren ist an und für sich bekannt. Beschreibungen dieser thermischen Formgebungsverfahren können z. B. in Kunststoff Handbuch 1, Die Kunststoffe; Chemie, Physik, Technologie, Bodo Carlowitz (Herausgeber), Hanser Verlag München, 1990 oder in Hans Batzer, Polymere Werkstoffe, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 1984 sowie der in diesen Literaturstellen zitierten Literatur entnommen werden. Dort finden sich auch Beschreibungen von Gerätschaften, Einsatzmaterialien und Verfahrensparametern zur Durchführung der thermischen Formgebungsverfahren weshalb an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Als organische Verbindungen aufweisendes Material, welches als Formmasse eingesetzt wird, können alle Materialien eingesetzt werden, die zur thermischen Formgebung geeigneten

Polymere oder Polymerblends aufweisen. Bevorzugt werden als organische Verbindungen aufweisendes Material ein Polymer auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, insbesondere Polyethylen- oder Polybutylenterephthalat (PET oder PBT), Poly(vinylidenfluorid), Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Acrylnitril-Butadien-Styrol Terpolymere (ABS), Polynorbonen als Homo- oder Copolymer sowie deren Gemische, ein Gummi, ein Kunstkautschuk oder ein Naturkautschuk aufweisendes Material in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt. Dabei ist dem Fachmann bekannt, dass bestimmte der vorgenannten Materialien nur für bestimmte Formgebungsverfahren eingesetzt werden können. Aus der Reihe der thermoplastischen Polymeren eignen sich zum Blasformen insbesondere PVC und Polypropylen, zum Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasen, Spritzblasen und Spritzstreckblasen insbesondere PET, Polycarbonate, z. B. Makrolone® und Polypropylene, zum Tiefziehen, Streckformen mit Unterdruck, Streckformen mit Überdruck und Rotationstiefziehen insbesondere Polypropylene, ABS und PVC.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Eindringen vorzugsweise so, dass zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise zumindest 50 % der Partikel nur zu maximal 90 % ihres Durchmessers, vorzugsweise mit 10 bis 70 %, bevorzugt mit 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt mit 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in die erweichte oder geschmolzene Oberfläche des Formkörpers eingedrückt werden. Die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers in die die Mikropartikel eingedrückt und verankert werden, kann die Oberfläche einer Schmelze eines zu formenden Materials oder die erweichte Oberfläche eines zu formenden Materials sein.

Die Mikropartikel, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren in die Oberfläche des Formkörpers eingedrückt werden, werden vor dem Eindringen durch Formgeben auf die Oberfläche der Form bzw. des Formwerkzeugs oder zumindest eine Teil einer Form oder eines Formwerkzeuges aufgebracht. Je nach dem eingesetzte thermischen Formgebungsverfahren und der verwendeten Form kann es vorteilhaft sein, nur auf die Oberflächen der Form bzw. des Formkörpers Mikropartikel aufzubringen, die bei der Formgebung des späteren Formkörpers,

der z. B. ein Gefäß oder eine Flasche sein kann, mit einer äußeren und/oder einer inneren Oberfläche des Formkörpers in Kontakt kommt. Auf diese Weise lassen sich Gegenstände herstellen, die entweder auf ihren Innen- oder ihren Außenseiten oder auf den Innen- und Außenseiten Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften aufweisen. Insbesondere beim Spritz-Streckblasen, welches z. B. zur Herstellung von rotationssymmetrischen Formkörpern (Hohlkörpern) z. B. zur Herstellung von Flaschen eingesetzt wird, kann es vorteilhaft sein, auf den Formkern, der zur Herstellung der Innenseite eines Vorformlings eingesetzt wird, Mikropartikel aufzubringen. Trotz nachfolgenden Ausblasens des Vorformlings weist das Endprodukt innere Oberflächen mit Erhebungen auf, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen.

Das Aufbringen erfolgt vorzugsweise durch Besprühen. Das Aufbringen der Mikropartikel auf die Form ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil das Mikropulver verhindert, dass nach Beendigung des Abformvorgangs das Material des Formkörpers an der Form anhaftet, da das Material selbst kaum bzw. gar nicht mit der Form in Kontakt kommt, da die Mikropartikel zur Erzielung der bevorzugten Abstände der Erhebungen sehr dicht auf die Form aufgebracht werden.

Das Aufsprühen der Mikropartikel auf die Form kann z. B. durch Aufsprühen von Mikropartikelpulvern aufweisenden Aerosolen oder Dispersionen, die neben den Mikropartikeln ein Treibmittel oder ein, vorzugsweise leicht flüchtiges Lösemittel aufweisen, erfolgen, wobei das Aufsprühen von Suspensionen bevorzugt ist. Als Lösemittel weisen die eingesetzten Suspensionen vorzugsweise einen Alkohol, insbesondere Ethanol oder Isopropanol, Ketone, wie z. B. Aceton oder Methylethylketon, Ether, wie z. B. Diisopropylether, oder auch Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Suspensionen Alkohole auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Suspension von 0,1 bis 10, bevorzugt von 0,25 bis 7,5 und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 5 Gew.-% Mikropartikel bezogen auf das Gesamtgewicht der Suspension aufweist. Insbesondere bei dem Aufsprühen einer Dispersion kann es vorteilhaft sein, wenn das Formwerkzeug eine Werkzeugoberflächentemperatur von 30 bis 150 °C aufweist. Je nach herzustellendem Formkörper bzw. dem dafür verwendeten Material kann die Temperatur der Form aber auch unabhängig vom Mikropartikelpulver bzw. dem Aufbringen des

Mikropartikelpulvers eine Temperatur im genannten Bereich aufweisen.

Als Mikropartikel werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise solche eingesetzt, die zumindest ein Material, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren aufweisen. Vorzugsweise werden
5 Mikropartikel eingesetzt, die einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 µm aufweisen. Es können auch Mikropartikel mit Durchmessern von kleiner als 500 nm eingesetzt werden. Geeignet sind aber auch Mikropartikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder
10 Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

Bevorzugt werden als Mikropartikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren,
15 Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren aufweisen. Bevorzugte Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, weisen in dieser Feinstruktur Erhebungen auf, die ein Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 und ganz besonders bevorzugt größer 2,5 aufweisen. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus
20 maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung.

Vorzugsweise weisen die Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften auf, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer
25 geeigneten Verbindung erhalten werden können. Die Partikel können vor oder nach dem Eindrücken in die Oberfläche mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.

Zur Hydrophobierung der Mikropartikel vor oder nach dem Eindrücken (Verankern) in die Oberfläche des Formkörpers können diese mit einer zur Hydrophobierung geeigneten
30 Verbindung z. B. aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane, wie sie beispielsweise unter dem Namen Dynasylan von der Degussa AG angeboten werden, behandelt werden.

Im Folgenden werden die bevorzugt eingesetzten Mikropartikel näher erläutert. Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Titandioxide sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder pyrogene Silikate, Aerosile® oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise das PTFE. Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411® oder Aerosil R 8200®. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Solche zu hydrophobierenden Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30®, Sipernat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder VP Aeroperl P 25/20®. Bei letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließender Temperung.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können Formkörper mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt werden. Diese Formkörper mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften aufweist, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberfläche zumindest eine fest verankerte Lage von Mikropartikel aufweist, welche Erhebungen bilden. Durch die zumindest teilweise vorhandenen Erhebungen auf der Oberfläche der Formkörper in Kombination mit einer Hydrophobie wird sichergestellt, dass diese Oberflächenbereiche nur schwer benetzbar sind und somit selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Die fest verankerte Lage von Mikropartikeln wird dadurch erhalten, dass vor dem Formgeben Mikropartikel als Schicht auf das Formwerkzeug bzw. die Form aufgebracht werden und anschließend mit diesem Werkzeug abgeformt wird. Beim Formgeben werden die Mikropartikel in die Formmasse zumindest teilweise eingedrückt und beim Erstarren der Formmasse von dieser festgehalten und damit verankert, wobei eine besonders stabile Verankerung erhalten wird, wenn Mikropartikel, die eine Feinstruktur auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden, da die Feinstruktur von der Formmasse teilweise ausgefüllt wird und nach dem Erstarren der Formmasse viele Verankerungspunkte vorhanden sind. Unter einer Lage von Mikropartikeln

wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Ansammlung von Mikropartikeln an der Oberfläche verstanden, die Erhebungen bilden. Die Lage kann so ausgebildet sein, dass die Oberfläche ausschließlich Mikropartikel, fast ausschließlich Mikropartikel oder aber auch Mikropartikel in einem Abstand von 0 bis 10, insbesondere 0 bis 3 Partikeldurchmessern
5 zueinander aufweist.

Die Oberflächen der Formkörper mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen vorzugsweise mindestens eine Lage mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 μm und einem mittleren Abstand von 20 nm bis 25 μm , vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von
10 50 nm bis 10 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 μm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 μm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Oberflächen mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1 μm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 μm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne
15 der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellte die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

20 Die Benetzung von Körpern und damit die selbstreinigende Eigenschaft lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des statischen Randwinkels erfolgt in der Regel mittels Geräten, bei denen der Randwinkel optisch bestimmt wird. Auf glatten hydrophoben Oberflächen werden üblicherweise statische
25 Randwinkel von kleiner 125 ° gemessen. Die vorliegenden Formkörper mit selbstreinigenden Oberflächen weisen statische Randwinkel von vorzugsweise größer 130 ° auf, bevorzugt größer 140 ° und ganz besonders bevorzugt größer 145 ° auf. Es wurde außerdem gefunden, dass eine Oberfläche nur dann gute selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wenn diese eine Differenz zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel von maximal 10 ° aufweist, weshalb
30 erfindungsgemäße Oberflächen vorzugsweise eine Differenz zwischen Fortschreit- und Rückzugswinkel von kleiner 10°, vorzugsweise kleiner 5° und ganz besonders bevorzugt kleiner 4° aufweisen. Für die Bestimmung des Fortschreitwinkels wird ein Wassertropfen

- mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird als Fortschreitwinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem
- 5 Tropfen Wasser entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto geringer ist die Wechselwirkung des Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Lotuseffekt.
- 10 Die erfindungsgemäßen Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen bevorzugt ein Aspektverhältnis der Erhebungen von größer 0,15 auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als der Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.
- 15 Die erfindungsgemäßen Formkörper mit Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberflächen vorzugsweise Kunststoffoberflächen sind, in die Partikel direkt eingebunden bzw. verankert und nicht über Trägersysteme oder ähnliches angebunden sind.
- 20 Die Partikel werden an die Oberfläche angebunden bzw. verankert in dem die Partikel beim Formgeben in das geschmolzene oder erweichte Material des Formkörpers bzw. der Formmasse eingedrückt werden. Um die genannten Aspektverhältnisse zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise mehr als 50 %, bevorzugt mehr
- 25 als 75 % der Partikel, vorzugsweise nur bis zu 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche des Formkörpers eingedrückt werden. Die Oberfläche weist deshalb bevorzugt Partikel auf, die mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche verankert sind und damit mit Teilen ihrer inhärent zerklüfteten Oberfläche noch aus den Formkörpern herausragen. Auf diese Weise ist
- 30 gewährleistet, dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein genügend großes Aspektverhältnis von vorzugsweise zumindest 0,15 aufweisen. Auf diese Weise wird außerdem erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Oberfläche des

Formkörpers verbunden sind. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als das Verhältnis von maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebungen. Ein als ideal kugelförmiger angenommener Partikel, der zu 70 % aus der Oberfläche des Formkörpers herausragt weist gemäß dieser Definition ein Aspektverhältnis von 0,7 auf. Es sei explizit daraufhingewiesen, dass die erfindungsgemäßen Partikel keine kugelige Form aufweisen müssen.

Die mit der Oberfläche fest verbundenen Mikropartikel, die die Erhebungen auf der Oberfläche der Formkörper bilden, sind vorzugsweise ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, ganz besonders bevorzugt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmigen Polymeren.

Bevorzugte Mikropartikel weisen einen Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 μm , besonders bevorzugt von 0,1 bis 50 μm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 μm auf. Geeignete Mikropartikel können aber auch einen Durchmesser von kleiner als 500 nm aufweisen oder sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 μm zusammenlagern.

Besonders bevorzugte Mikropartikel, welche die Erhebungen der strukturierten Oberfläche des erfindungsgemäßen Formkörpers bilden, sind solche, die eine unregelmäßige, luftig-zerklüftete Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen. Dabei weisen die Mikropartikel mit der unregelmäßigen, luftig-zerklüfteten Feinstruktur vorzugsweise Erhebungen mit einem Aspektverhältnis in den Feinstrukturen von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt die Oberfläche eines tiefgezogenen Formkörpers X, die Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels mH , die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Formkörpers X herausragt, und der maximalen Breite mB , die im

Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung mH' , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite mB' , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

5

Bevorzugte Mikropartikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, sind solche Partikel, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren aufweisen.

10

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Mikropartikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Die Mikropartikel können vor oder nach dem Aufbringen bzw. Anbinden auf bzw. an die Oberfläche des Formkörpers mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet worden sein. Zur Hydrophobierung der Partikel vor oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche können diese mit einer zur Hydrophobierung geeigneten Verbindung, z. B. aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelt werden.

20

Im Folgenden werden besonders bevorzugte Mikropartikel näher erläutert. Die Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder Titandioxide, Aerosile® oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile®. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise pulverförmiges Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411® oder Aerosil R 8200®. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Solche zu hydrophobierenden Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30®, Sipernat

30

Kieselsäure 350[®], Aluminiumoxid C[®], Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder VP Aeroperl 25/20[®]. Bei letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließender Temperung.

- 5 Die Formkörper können die Erhebungen auf allen Oberflächen oder nur auf bestimmten Oberflächen oder auf Teilbereichen dieser aufweisen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Formkörper die Erhebungen auf allen Oberflächen oder auf den gesamten Innen- und/oder Außenflächen auf.
- 10 Die Formkörper selbst können als Material vorzugsweise Polymere oder Polymerblends auf der Basis von Polycarbonaten, Polyoxymethylenen, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid (PVC), Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten sowie deren Gemische oder
- 15 Copolymere, aufweisen. Besonders bevorzugt weisen die Formkörper als Material ein Material, ausgewählt aus Poly(vinylidenfluorid) oder andere Polymere aus Poly(ethylen), Poly(propylen), Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten) oder Polynorbonen als Homo- oder Copolymer auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Formkörper als Material für die Oberfläche Poly(ethylen), Poly(propylen), Polymethylmethacrylate, Polystyrole, Polyester, Acrylnitril-
- 20 Butadien-Styrol Terpolymere (ABS), Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Poly(vinylidenfluorid) ein Gummi, ein Kunstkautschuk oder ein Naturkautschuk aufweisendes Material auf.

- Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens sind dreidimensionale Formkörper mit einer Oberfläche, die zumindest teilweise selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen
- 25 mit Erhebungen aufweist, zugänglich. Die Formkörper können jedwede Form aufweisen, die mit den bekannten thermischen Formgebungsverfahren hergestellt werden können. Solche Formkörper können insbesondere Gefäße zur Aufnahme von Flüssigkeiten oder Pasten sein. Insbesondere können solche Formkörper ausgewählt sein aus Gefäßen, Lampenschirmen, Flaschen, Autoreifen, Reifen, Eimern, Vorratsgefäßen, Fässern, Schalen, Messbechern,
- 30 Trichtern, Wannen und Gehäuseteilen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der Figur Fig. 1 beschrieben, ohne dass die

Erfindung darauf beschränkt sein soll. Die Figur Fig. 1 zeigt schematisch die Oberfläche eines tiefgezogenen Formkörpers **X**, die Partikel **P** aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels **mH**, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Formkörpers **X** herausragt, und der maximalen Breite **mB**, die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen **E**, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung **mH'**, die 2,5 beträgt und der maximalen Breite **mB'**, die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne dass die Erfindung auf dieses Ausführungsbeispiel beschränkt sein soll.

15 Beispiel 1:

In einer Tiefziehmaschine (725, C.R.Carke & Co) wird auf eine Tiefziehform eine Suspension von Aerosil R8200® (1 Gew.-%ig in Ethanol) aufgebracht und das Lösemittel (Ethanol) anschließend verdampft. Auf die so vorbereitete Form wird eine Formplatte (0,5 mm) aus Vinnolit S 3257, einem PVC mit einem K-Wert von 57 aufgebracht, die auf die für PVC übliche Verarbeitungstemperatur aufgeheizt wird. Durch Anlegen eines Vakuums wird die erweichte Formplatte tiefgezogen. Nach genügender Abkühlung wird die Vakuumpumpe auf Blasen umgestellt und der erhaltene Formkörper von der Form getrennt. Es wird ein Formkörper erhalten, der Mikropartikel aufweist, die in der Oberfläche des Formkörpers verankert sind.

25

An der so hergestellten Oberfläche des Formkörpers wird der Abrollwinkel für einen Wassertropfen dadurch bestimmt, dass ein Tropfen auf die Oberfläche aufgebracht wird und durch immer stärkeres Schrägstellen des Spritzgusskörpers der Winkel bestimmt wird, bei welchem der Tropfen von der Oberfläche abrollt. Es ergibt sich für einen 40 µl großen Wassertropfen ein Abrollwinkel von 7,7 °. Zudem wird ein Fortschrittswinkel von ca. 152 ° und ein Rückzugswinkel von 149,9 ° bestimmt. Diese Werte zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Formkörper hergestellt werden können, die selbstreinigende

30

Oberflächen aufweisen.

Patentansprüche:

1. Formgebungsverfahren zur Herstellung von Formkörpern, mit zumindest einer Oberfläche,
die selbstreinigende Eigenschaften und durch Mikropartikel gebildete Erhebungen
5 aufweist, durch thermische Formgebung organische Verbindungen aufweisender
Materialien mittels eines Formwerkzeuges,
dadurch gekennzeichnet,
dass vor der thermischen Formgebung Mikropartikel auf die inneren Oberflächen des
Formwerkzeuges aufgebracht werden und anschließend die Formgebung durchgeführt
10 wird, bei welcher die Mikropartikel in die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers
eingedrückt und verankert werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die thermische Formgebung ausgewählt ist aus dem Blasformen,
Extrusionsblasformen, Extrusionsstreckblasen, Spritzblasen, Spritzstreckblasen,
Tiefziehen, Streckformen mit Unterdruck, Streckformen mit Überdruck und
Rotationstiefziehen.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel nur zu maximal 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche des
Formkörpers eingedrückt werden.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel durch Aufsprühen auf das Formwerkzeug aufgebracht werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass die Mikropartikel durch Aufbringen einer Suspension, die Mikropartikel und ein
Lösemittel aufweist, auf das Formwerkzeug und anschließendes Verdampfen des

Lösemittels auf das Formgebungswerkzeug aufgebracht werden.

6. Verfahren nach Anspruch 4,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass die Mikropartikel durch Aufbringen eines Aerosols, das Mikropartikel und ein Treibgas aufweist, auf das Formwerkzeug aufgebracht werden.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

10 dass die eingesetzten Mikropartikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 μm aufweisen.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

15 dass die eingesetzten Mikropartikel, ausgewählt sind aus Partikeln von Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten und/oder Polymeren.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

20 dass die eingesetzten Mikropartikel nanostrukturierte Mikropartikel sind, die eine Feinstruktur mit Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1 aufweisen.

10. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

25 dass als organische Verbindungen aufweisendes Material ein Polymer oder Polymerblend auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, Polyvinylchlorid, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Polyalkenen, cyclischen Polyalkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, Poly(vinylidenfluorid), Acrylnitril-Butadien-Styrol
30 Terpolymere (ABS), Poly(isobuten), Poly(4-methyl-1-penten), Polynorbonen als Homo- oder Copolymer sowie deren Gemische, ein Gummi, ein Kunstkautschuk oder ein Naturkautschuk aufweisendes Material eingesetzt wird.

11. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel in die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers eingedrückt und verankert werden, wobei die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers die
5 Oberfläche einer Schmelze eines zu formenden Materials ist.

12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel in die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers eingedrückt und verankert werden, wobei die noch nicht erstarrte Oberfläche des Formkörpers die
10 erweichte Oberfläche eines zu formenden Materials ist.

13. Formkörper mit zumindest einer Oberfläche, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweist, hergestellt nach einem Verfahren gemäß
15 einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Formkörper gemäß Anspruch 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Oberfläche zumindest eine fest verankerte Lage von Mikropartikeln aufweist,
20 welche Erhebungen bilden.

15. Formkörper nach Anspruch 13 oder 14,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Erhebungen eine mittlere Höhe von 20 nm bis 25 μm und einen mittleren Abstand
25 von 20 nm bis 25 μm aufweisen.

16. Formkörper nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Erhebungen eine mittlere Höhe von 50 nm bis 4 μm und/oder einen mittleren
30 Abstand von 50 nm bis 4 μm aufweisen.

17. Formkörper nach einem der Ansprüche 13 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 aufweisen.

- 5 18. Formkörper nach einem der Ansprüche 13 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel nanostrukturierte Mikropartikel sind, die eine Feinstruktur mit Erhebungen mit einem Aspektverhältnis von größer 1 aufweisen.

- 10 19. Formkörper nach einem der Ansprüche 13 bis 18,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Mikropartikel, ausgewählt sind aus Partikeln von Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten und/oder Polymeren.

- 15 20. Formkörper nach einem der Ansprüche 13 bis 19,

dadurch gekennzeichnet,

dass die eingedrückten Partikel mit 10 bis 90 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche verankert sind.

- 20 21. Formkörper gemäß zumindest einem der Ansprüche 13 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,

das der Formkörper ein dreidimensionaler Gegenstand, ausgewählt aus Gefäßen, Lampenschirmen, Eimern, Flaschen, Reifen, Autoreifen, Vorratsgefäßen, Fässern, Schalen, Messbechern, Trichtern, Wannen, Spritzschutzteilen, Ausgusshilfen und Gehäuseteilen ist.

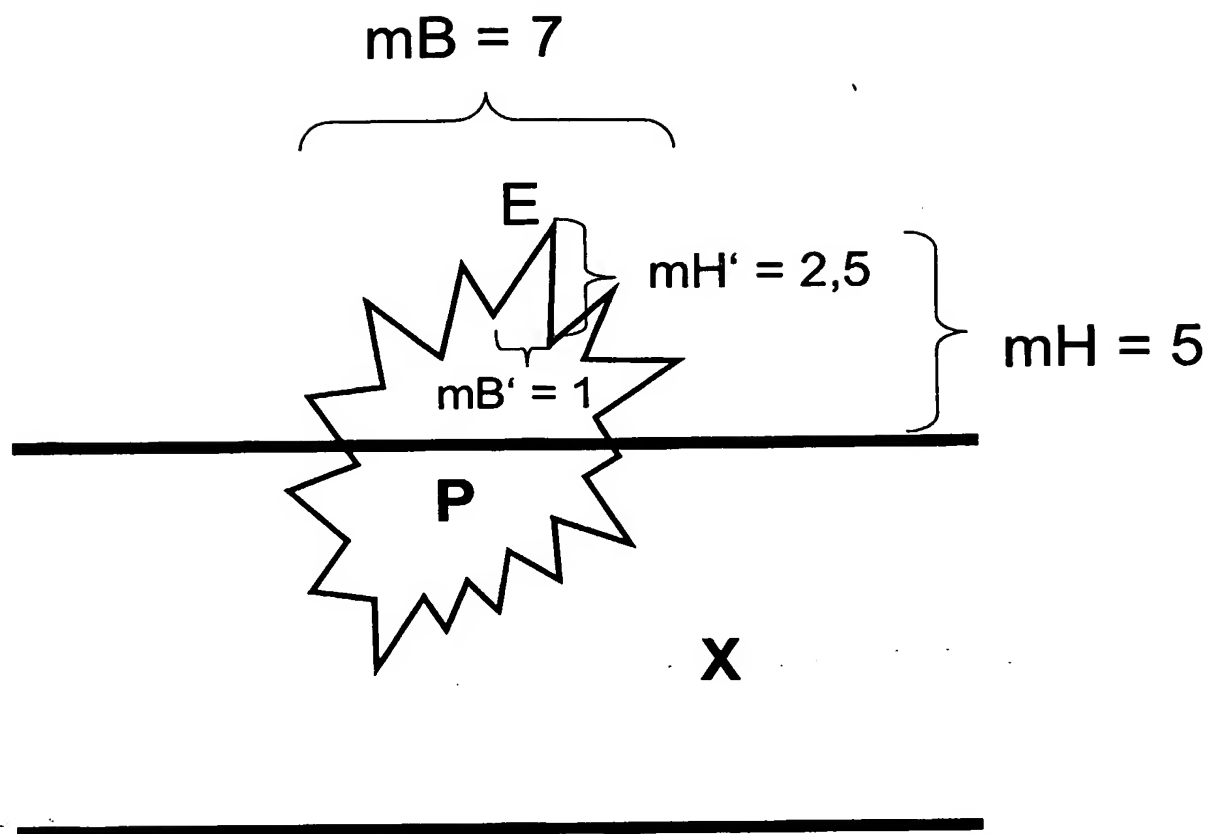


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/01028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B08B17/06 B29 64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B08B B29C C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 199 44 169 A (GROS GEORG) 29 March 2001 (2001-03-29) abstract	13,14, 16,19,20
Y	page 1, line 28 -page 2, line 50	15
A		17,18
X	EP 0 903 389 A (TOTO LTD) 24 March 1999 (1999-03-24) abstract; figures	13,14, 19,20
Y	paragraphs '0034!', '0081!	15
X	US 2002/016433 A1 (KELLER HARALD ET AL) 7 February 2002 (2002-02-07) abstract paragraphs '0008!', '0015!'-'0018! paragraphs '0027!', '0054!'-'0061!	1,3
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 June 2003

Date of mailing of the international search report

20/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Plontz, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/01028

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 963 388 A (BENOIT GORDON L) 16 October 1990 (1990-10-16) abstract; figures column 4, line 59 -column 5, line 63 ----	13,14
X	EP 1 063 071 A (CONTINENTAL AG) 27 December 2000 (2000-12-27) abstract; figures ----	21
X	DE 100 30 956 A (WITTE PLUSPRINT DRUCKMEDIEN GM) 1 March 2001 (2001-03-01) abstract; figures ----	21
X	DE 199 23 175 A (BORSI KG F) 23 November 2000 (2000-11-23) abstract; figures ----	21
A	FR 2 572 023 A (ARIB) 25 April 1986 (1986-04-25) the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/01028

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19944169	A	29-03-2001	DE	19944169 A1	29-03-2001
			AU	7418300 A	17-04-2001
			WO	0119932 A2	22-03-2001
EP 0903389	A	24-03-1999	AU	2977797 A	05-01-1998
			EP	0903389 A1	24-03-1999
			JP	3136612 B2	19-02-2001
			US	6337129 B1	08-01-2002
			CN	1226918 A	25-08-1999
			WO	9745502 A1	04-12-1997
			JP	10046989 A	17-02-1998
			JP	10046526 A	17-02-1998
			JP	10046522 A	17-02-1998
			JP	10046527 A	17-02-1998
			JP	10046534 A	17-02-1998
			JP	10044301 A	17-02-1998
			JP	10043069 A	17-02-1998
			JP	10045431 A	17-02-1998
			JP	10045432 A	17-02-1998
			JP	10046530 A	17-02-1998
			JP	10051014 A	20-02-1998
			JP	10043019 A	17-02-1998
			JP	10046054 A	17-02-1998
			JP	10046952 A	17-02-1998
			JP	10050159 A	20-02-1998
			JP	10047890 A	20-02-1998
			JP	10044302 A	17-02-1998
			JP	10043024 A	17-02-1998
			JP	10043013 A	17-02-1998
			JP	10043078 A	17-02-1998
			JP	10050118 A	20-02-1998
			JP	10043682 A	17-02-1998
			JP	10050111 A	20-02-1998
			JP	10051214 A	20-02-1998
			JP	10046759 A	17-02-1998
			JP	10045433 A	17-02-1998
			JP	10048578 A	20-02-1998
			JP	10045428 A	17-02-1998
			JP	2001088247 A	03-04-2001
			KR	2000016116 A	25-03-2000
US 2002016433	A1	07-02-2002	DE	10022246 A1	15-11-2001
			EP	1153987 A2	14-11-2001
			JP	2002038102 A	06-02-2002
US 4963388	A	16-10-1990	US	4833017 A	23-05-1989
			EP	0291166 A2	17-11-1988
EP 1063071	A	27-12-2000	DE	19928863 A1	04-01-2001
			EP	1063071 A2	27-12-2000
DE 10030956	A	01-03-2001	DE	29911349 U1	16-11-2000
			DE	10030956 A1	01-03-2001
DE 19923175	A	23-11-2000	DE	19923175 A1	23-11-2000
			DE	29923998 U1	23-08-2001
FR 2572023	A	25-04-1986	FR	2572023 A1	25-04-1986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGESTANDES
 IPK 7 B08B17/06 B29C 064

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B08B B29C C09K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 44 169 A (GROS GEORG) 29. März 2001 (2001-03-29) Zusammenfassung	13,14, 16,19,20
Y	Seite 1, Zeile 28 -Seite 2, Zeile 50	15
A	---	17,18
X	EP 0 903 389 A (TOTO LTD) 24. März 1999 (1999-03-24) Zusammenfassung; Abbildungen	13,14, 19,20
Y	Absätze '0034!', '0081!	15
X	US 2002/016433 A1 (KELLER HARALD ET AL) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Zusammenfassung	1,3
	Absätze '0008!', '0015!'-'0018!	
	Absätze '0027!', '0054!'-'0061!	

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Juni 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/06/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Plontz, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 963 388 A (BENOIT GORDON L) 16. Oktober 1990 (1990-10-16) Zusammenfassung; Abbildungen Spalte 4, Zeile 59 -Spalte 5, Zeile 63 ---	13, 14
X	EP 1 063 071 A (CONTINENTAL AG) 27. Dezember 2000 (2000-12-27) Zusammenfassung; Abbildungen ---	21
X	DE 100 30 956 A (WITTE PLUSPRINT DRUCKMEDIEN GM) 1. März 2001 (2001-03-01) Zusammenfassung; Abbildungen ---	21
X	DE 199 23 175 A (BORSI KG F) 23. November 2000 (2000-11-23) Zusammenfassung; Abbildungen ---	21
A	FR 2 572 023 A (ARIB) 25. April 1986 (1986-04-25) das ganze Dokument -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die der selben Patentfamilie gehören

Internationaler Kennzeichen

PCT/EP 03/01028

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19944169 A	29-03-2001	DE 19944169 A1	29-03-2001
		AU 7418300 A	17-04-2001
		WO 0119932 A2	22-03-2001
EP 0903389 A	24-03-1999	AU 2977797 A	05-01-1998
		EP 0903389 A1	24-03-1999
		JP 3136612 B2	19-02-2001
		US 6337129 B1	08-01-2002
		CN 1226918 A	25-08-1999
		WO 9745502 A1	04-12-1997
		JP 10046989 A	17-02-1998
		JP 10046526 A	17-02-1998
		JP 10046522 A	17-02-1998
		JP 10046527 A	17-02-1998
		JP 10046534 A	17-02-1998
		JP 10044301 A	17-02-1998
		JP 10043069 A	17-02-1998
		JP 10045431 A	17-02-1998
		JP 10045432 A	17-02-1998
		JP 10046530 A	17-02-1998
		JP 10051014 A	20-02-1998
		JP 10043019 A	17-02-1998
		JP 10046054 A	17-02-1998
		JP 10046952 A	17-02-1998
		JP 10050159 A	20-02-1998
		JP 10047890 A	20-02-1998
		JP 10044302 A	17-02-1998
		JP 10043024 A	17-02-1998
		JP 10043013 A	17-02-1998
		JP 10043078 A	17-02-1998
		JP 10050118 A	20-02-1998
		JP 10043682 A	17-02-1998
		JP 10050111 A	20-02-1998
		JP 10051214 A	20-02-1998
		JP 10046759 A	17-02-1998
		JP 10045433 A	17-02-1998
		JP 10048578 A	20-02-1998
		JP 10045428 A	17-02-1998
		JP 2001088247 A	03-04-2001
		KR 2000016116 A	25-03-2000
US 2002016433 A1	07-02-2002	DE 10022246 A1	15-11-2001
		EP 1153987 A2	14-11-2001
		JP 2002038102 A	06-02-2002
US 4963388 A	16-10-1990	US 4833017 A	23-05-1989
		EP 0291166 A2	17-11-1988
EP 1063071 A	27-12-2000	DE 19928863 A1	04-01-2001
		EP 1063071 A2	27-12-2000
DE 10030956 A	01-03-2001	DE 29911349 U1	16-11-2000
		DE 10030956 A1	01-03-2001
DE 19923175 A	23-11-2000	DE 19923175 A1	23-11-2000
		DE 29923998 U1	23-08-2001
FR 2572023 A	25-04-1986	FR 2572023 A1	25-04-1986